

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-204163

(43)Date of publication of application : 19.11.1984

(51)Int.Cl.

C07C121/32
C07C120/14
// B01J 27/18

(21)Application number : 58-077384

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 04.05.1983

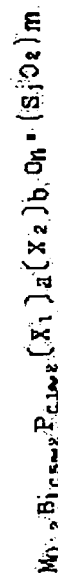
(72)Inventor : KIYOURA TADAMITSU
KOGURE YASUO

(54) PRODUCTION OF UNSATURATED NITRILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound in high yield, by ammoxidation of propylene, isobutene or a compound capable of giving isobutene under reaction conditions in the presence of oxides of elements at a specific composition ratio as a catalyst.

CONSTITUTION: Propylene, isobutene or a compound capable of giving isobutene under reaction conditions, e.g. tert-butanol, is subjected to ammoxidation to give an unsaturated nitrile. In the process, the reaction is carried out in the presence of a catalyst containing (A) an oxide of Mo, Bi, P or Si, (B) two or more oxides of two or more elements of the group consisting of Fe, Co, Ni, Cu, Zr and K and (C) an oxide of one or more elements of the group consisting of Mn, Ce, Th, Y, La and Ti. Preferably, the catalyst composition is usually within the range of the formula [the atomic ratio, m is wt%; X1 is element belonging to the component (A); X2 is element belonging to the component (C); a is 2W15; b is 0.5W10; n is 20W100].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—204163

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 121/32
120/14
// B 01 J 27/18

識別記号

庁内整理番号
7731—4H
7059—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 不飽和ニトリルの製造法

⑯ 発明者 小暮靖雄

横須賀市馬堀海岸4—1—3—
205

⑰ 特 願 昭58—77384

⑱ 出 願 昭58(1983)5月4日

⑲ 発明者 清浦忠光

鎌倉市梶原5—2 B5—402

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和ニトリルの製造法

2. 特許請求の範囲

1) プロピレン、イソブテンまたは反応条件下でイソブテンを与える化合物のアンモオキシデーションにより不飽和ニトリルを製造するに際し、(1) Mo, Bi, P, Si の酸化物、および(2) Fe, Co, Ni, Cu, Zr, K から成る群から選ばれた2種以上の元素の酸化物ならびに⁽³⁾ M_n, Ce, Th, Y, La, Ti から成る群から選ばれた1種以上の元素の酸化物を含有せしめた触媒の存在下に反応させることを特徴とする不飽和ニトリルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和ニトリルの製造法、より詳細にはプロピレン、イソブテンをアンモオキシデーションし不飽和ニトリルを製造する際に用いる触媒に関するものである。

オレフィン類のアンモオキシデーションにより不

飽和ニトリルを製造することは従来より工業的に行なわれており、特に、プロピレンのアンモオキシデーションによるアクリロニトリルの製造は最も規模が大きい。プロピレンのアンモオキシデーションによりアクリロニトリルを製造する際の収率は通常75%程度で高々80%の値が報告されている。またイソブテンのアンモオキシデーションによるメタアクリロニトリルの製造では、その収率は更に低く60乃至65%、高々70%程度の値を得ているに過ぎない水準にある。

すなわち、オレフィン類のアンモオキシデーションによる不飽和ニトリルの製造方法には収率的にみて、未だ改良すべき点が多く残されている。オレフィンのアンモオキシデーションによる不飽和ニトリルの製造は大規模な工業であるから、収率向上に伴う原単位向上は、工業的に大きな意味を持っている。

本発明の目的とするところは、プロピレン、イソブテンのアンモオキシデーションにより高収率で不飽和ニトリルを製造する方法を提供すること

にある。

本発明者らは、オレフィンのアンモオキシレーションによる不飽和ニトリルの製法、特にアンモオキシレーション用の触媒に関して種々研究した結果、従来既知の触媒よりも高収率で目的化合物を得られる触媒を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨とするところは、プロピレン、イソブテンまたは反応条件下でイソブテンを与える化合物のアンモオキシレーションにより不飽和ニトリルを製造するに際し、(1) M_o , B_i , P , S_i の酸化物、および(2) F_e , C_o , N_i , C_u , Z_r , K から成る群から選ばれた2種以上の元素の酸化物、ならびに(3) M_n , C_e , T_h , Y , L_a , T_l から成る群から選ばれた1種以上の元素の酸化物を含有せしめた触媒の存在下に反応を実施することにある。

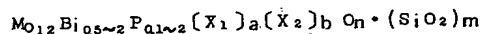
而して、本発明の方法による触媒を用いてプロピレンのアンモオキシレーションを実施した場合には、従来既知の触媒よりも、高収率で目的物で

あるアクリロニトリルが得られ、同様に、イソブテンからは、メタアクリロニトリルが得られる。

本発明の方法における反応原料はプロピレンまたはイソブテンであつて、イソブテンの代りに、反応条件下でイソブテンを容易に与える化合物、例えばターシャリーブタノールまたはメチルターシャリーブチルエーテル等も同様に用いることが出来る。

酸素源としては、通常、空気が多用される。必要に応じて、希釈ガスとして、窒素^ノ炭酸ガス、水蒸気等を混入することも出来る。反応器に供給するガスは、酸素/オレフィンのモル比が1~5、とくに2~4が適している。アンモニア/オレフィンのモル比は、1~5、とくに1~2が好ましい。反応の際に水蒸気を添加することも出来るが、本発明では多くの場合、水蒸気添加の必要はない。

本発明の方法における触媒の構成元素の含有比は広範囲に変化させることが出来るが、通常は、触媒組成(原子比、ただしmは重量%)が次の式で示される範囲であることが好ましい。



ただし、 X_1 は F_e , C_o , N_i , C_u , Z_r , K から成る群から選ばれた2種以上の元素の酸化物であり、 X_2 は M_n , C_e , T_h , Y , L_a , T_l から成る群から選ばれた1種以上の元素の酸化物を示す。またaは2~15の範囲であり、bは0.5~1.0の範囲であり、nは20~100、の範囲である。mの値は、触媒中の $S_i O_2$ の重量百分率が30~70%となる様に定める。

本発明の触媒は、公知の任意の触媒調製方法、例として、1972年、167頁記載の例えば「触媒調製」方法で調製することが出来る。触媒調製の原料としては、例えば、モリブデンの出発原料としては、モリブデン酸、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等が多用される。

ビスマス成分の原料としては、酸化ビスマス、硝酸ビスマス等を用いる。リン成分の原料としては、リン酸、リン酸アンモニウム等を用いる。鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、カリウム、マンガン、セリウム、トリウム、イットリウム、

ランタン、タリウム成分の原料としては酸化物、水酸化物、硝酸塩等を用いる。酸化珪素成分としては、コロイド状のシリカ、シリカゾル等を用いる。

上記の各々触媒成分を、所望の組成比となるように混合、乾燥、焼成することにより触媒を製造する。焼成は、通常、500℃乃至800℃で、1時間乃至30時間、空気存在下で加熱する。触媒の形態は、微粒状として、流動床反応器に用いる場合が多いが、錠剤に成型し固定床の反応器に用いることも出来る。

反応器に上記の触媒を充填し、触媒床温度350~550℃、特に380~470℃で反応させることが好ましい。

反応圧は、常圧乃至若干加圧で、接触時間は0.5秒~1.5秒で十分である。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例-1

シリカゾル($S_i O_2$ 20 wt%) 2500gにリン酸二水素アンモニウム6g、パラ・モリブデン酸

アンモニウム 240 g を溶解した水溶液を添加攪拌した。次いで、硝酸カリ 1 g、硝酸コバルト 130 g、硝酸第二鉄 120 g、硝酸ニッケル 725 g、硝酸マンガン 30 g および硝酸セリウム 35 g を添加攪拌し溶解させた。次いで、硝酸ビスマス 4 g を添加攪拌した。上記溶合物をよく混合攪拌しながら加熱し、蒸発乾固させた。乾固物を 250 °C で 3 時間、450 °C で 4 時間焼成した後、粉砕し流動床用の微粉末としてから更に 650 °C で 4 時間焼成し触媒を調製した。

上記触媒 400 g を内径 50mm の流動床反応器に充填しプロピレン、アンモニア、空気を容量で 1 対 1.2 対 105 の割合で供給し接触時間 7.5 秒触媒床温度 420 °C で反応させた。

反応器出口ガスを常法により、ガスクロマトグラフで分析した結果、プロピレンの転化率 97 %、アクリロニトリルの選択率 85 mol % であった。

実施例 - 2 ~ 5

実施例 1 と同様の方法で用いる触媒を種々に変

えて反応を実施し、得られた結果を下表に示す。

実施例	触媒	転化率 (%)	選択率 (%)
2	$\text{Mo}_{12}\text{K}_{40}\text{Co}_{43}\text{Fe}_{23}\text{Ni}_{33}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.5}\text{Th}_{10}\text{Ce}_{12}\text{Os}_4 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$	93	89
3	$\text{Mo}_{12}\text{K}_{41}\text{Co}_{41}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{23}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{1.1}\text{Os}_3 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$	99	83
4	$\text{Mo}_{12}\text{K}_{41}\text{Co}_{40}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{23}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.4}\text{La}_{11}\text{Tl}_{0.1}\text{Os}_3 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$	96	82
5	$\text{Mo}_{12}\text{K}_{41}\text{Co}_{44}\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{23}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.5}\text{Ce}_{12}\text{Os}_3 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$	97	83

実施例 6

実施例 1 と同様の反応方法で、反応原料をプロピレンからイソブテンに変えメタアクリロニトリルの合成を行なった。用いた触媒は実施例 1 で用いたものと同じものを使用し、触媒床温度 400 °C で反応させた。得られた結果は、イソブテンの転化率 99 %、メタアクリロニトリルの選択率 73 mol % であった。

実施例 7

実施例 6 と同様の反応を行い、用いる触媒を実施例 2 の触媒に変えてイソブテンを反応させた。イソブテンの転化率 99 %、メタアクリロニトリルの選択率 75 mol % であった。

実施例 8

$\text{Mo}_{12}\text{K}_{40}\text{Co}_{44}\text{Fe}_{41}\text{Ni}_{26}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.4}\text{Os}_0 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$ の組成を持つ触媒 400 g を硝酸マンガン 10 g、硝酸セリウム 12 g を溶解せしめた水溶液に浸漬し加熱乾固した。これを 250 °C で 4 時間、650 °C で 4 時間焼成し触媒を調製した。この触媒を用い実施例 1 と同様の方法で反応を行ないプロピレンの転化率 96

% アクリロニトリルの選択率 88 % の値を得た。

実施例 9

$\text{Mo}_{12}\text{K}_{41}\text{Co}_{42}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{24}\text{Bi}_{10}\text{P}_{0.5}\text{Os}_2 / 50\text{wt}\% \text{SiO}_2$ の組成を持つ触媒 400 g を硝酸トリウム 12 g、硝酸セリウム 10 g を溶解せしめた水溶液に浸漬し加熱乾固した。これを 250 °C で 4 時間、660 °C で 5 時間焼成し触媒を調製した。この触媒を用いて、実施例 1 と同様の方法で反応を実施し、プロピレンの転化率 93 %、アクリロニトリルの選択率 89 % の結果を得た。

特許出願人

三井東圧化学株式会社